

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-072306

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

A61K 6/00

A61K 6/033

(21)Application number : 08-  
252324

(71)Applicant : NEO SEIYAKU  
KOGYO KK

(22)Date of filing :

02.09.1996 (72)Inventor : ISHIKAWA TATSUYA  
HIRAI YOSHITO  
WATANABE  
HIROSHI  
HIGUCHI TOSHIHIKO  
KISE TOSHIHIKO

## (54) DENTAL PHOTO-CURING TYPE FILLING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a dental photo-curing type filling material useful for a dental cavity lining material, a dental covering and packing material, etc., capable of improving stability and photo-curing properties, by adding a specific filler to a system comprising a radically polymerizable monomer and a photosensitizer.

**SOLUTION:** A photo-curing filling material is mixed with tricalcium phosphate as a filler. The blending ratio is 2-60wt.%, especially 10-40wt.% based on the whole amount. Di(methacryloxy ethyl) trimethylhexamethylene diurethane is used as the radically polymerizable monomer and the amount of the monomer blended is about 20-70wt.%. Camphorquinone is used as the photosensitizer and the amount of camphorquinone blended is  $\leq$  about 1wt.%. Alpha Type tricalcium phosphate is especially preferable as the tricalcium phosphate with respect to release ability of calcium ion.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72306

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I		技術表示箇所
A 6 1 K	6/00		A 6 1 K	6/00	Z
	6/033			6/033	

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-252324	(71) 出願人	593225172 ネオ製薬工業株式会社 東京都渋谷区広尾三丁目1番3号
(22) 出願日	平成8年(1996) 9月2日	(72) 発明者	石川 達也 千葉県千葉市花見川区幕張町5-417-16, 2-1210
		(72) 発明者	平井 義人 千葉県千葉市緑区小食土町1162-1, あず みが丘3-76-11
		(72) 発明者	渡邊 博史 長野県塩尻市大字広丘高出1969番3 ネオ 製薬工業株式会社長野工場内
		(74) 代理人	弁理士 小林 雅人 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯科用光硬化型充填材料

(57) 【要約】

【課題】 従来技術の問題を解消し、水酸化カルシウムと同等の歯髄保護効果を有し、しかもラジカル重合性樹脂の安定性に影響を及ぼすことのない歯科用光硬化型充填材料を提供する。

【解決手段】 本発明の歯科用光硬化型充填材料は、主としてラジカル重合性単量体及び光増感剤よりなる光硬化型充填材料において、リン酸三カルシウムを添加してなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主としてラジカル重合性単量体及び光増感剤よりなる光硬化型充填材料において、リン酸三カルシウムを配合してなることを特徴とする歯科用光硬化型充填材料。

【請求項2】 リン酸三カルシウムの割合が、全体に対し2～60重量%である請求項1に記載の歯科用光硬化型充填材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は歯科用の光硬化型充填材料に関するものであり、更に詳しくは、歯牙修復物の歯髄に対する物理的・化学的刺激を遮断すると共に、失われた象牙質の代替層を設けることによって、保持抵抗形態を強化することを目的とする歯科用裏層材料、又は、露出した歯髄を保護して、歯髄の硬組織形成の能力を促進することを目的とした歯科用覆層材料としての使用に適した、歯科用光硬化型充填材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、歯科の治療においては、歯質切削処置後の歯髄を保護すると共に歯髄の硬組織形成を促進させるために、水酸化カルシウム製剤が裏層材料や覆層材料として広く使用されてきた。このような水酸化カルシウム製剤としては、水酸化カルシウム単体のものや粉末と液の練和により硬化するセメント等があるが、硬化後の強度が低いために失われた象牙質の代替層とはならず、従って、水酸化カルシウム製剤の上に、強度の高いセメント或いは単量体を重合させて得る樹脂等による充填材料を追加し、強度を補う処置が行われている。

【0003】 一方、歯科医療の分野では、光の照射により硬化するラジカル重合性樹脂による強度の高い充填材料が広く使用されるようになってきたので、このような充填材料に水酸化カルシウムを直接配合し、裏層材料や覆層材料として使用することも考えられる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このようなラジカル重合性樹脂に水酸化カルシウムを配合して得られる充填材料を裏層材料や覆層材料として使用した場合、水酸化カルシウムの示す強いアルカリ性により、前記ラジカル重合性樹脂の分解が生じ、充填材料の安定性が損なわれるという問題点があった。

【0005】 本発明は、上記のような従来技術の問題を解消し、水酸化カルシウムと同等の歯髄保護効果を有し、しかもラジカル重合性樹脂の安定性に影響を及ぼすことのない歯科用光硬化型充填材料を提供することを目的としてなされた。

## 【0006】

主としてラジカル重合性単量体及び光増感剤よりなる光硬化型充填材料において、リン酸三カルシウムを添加してなることを特徴とするものである。

【0007】 即ち、本発明の発明者らは、上記のような従来技術の問題点のない歯科用光硬化型充填材料を開発するために、水酸化カルシウムと同等の歯髄保護効果のあるリン酸カルシウム系化合物について鋭意検討を行った結果、リン酸三カルシウムに着目し、これを充填剤として歯科用光硬化型充填材料に添加したところ、その安定性及び光硬化性が向上して上記目的が達成されることを知見し、本発明を完成するに至ったものである。

## 【0008】

【発明の実施の態様】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】 本発明の歯科用光硬化型充填材料は、上記のように、主としてラジカル重合性単量体及び光増感剤よりなるものであり、このラジカル重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、ウレタンジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2, 2'-ビス〔4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕プロパン等の公知の歯科用重合性樹脂を任意に選択して使用することができ、中でも、ウレタンジメタクリレートであるジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレンジウレタンが、物理的性質及び低い生体刺激性の面から好ましい。

【0010】 上記ラジカル重合性単量体の割合は、充填剤の重量割合によって適宜選択されるが、歯科用光硬化型充填材料全体の20～70重量%の範囲内にあることが好ましく、ラジカル重合性単量体の割合が20重量%以下の場合には硬化性能(強度)が低下し、70重量%以上の場合には後述するリン酸三カルシウムの配合量が低下して、その効果が減じられてしまう。

【0011】 又、本発明において使用する光増感剤としては、上記ラジカル重合性単量体の重合を開始させるための光重合触媒、例えば、ジケトン化合物、ベンジル化合物、ジアセチル化合物、ヘキサジオン化合物、ペンタジオン化合物等の公知のものを挙げることで、中でもカンファークノンが、少量で高い触媒効果を示すので好ましい。

【0012】 上記光増感剤の割合は、歯科用光硬化型充填材料全体の1重量%以下であることが好ましく、1重量%以上の場合には、光が充填材料の内部まで届きにくくなり、重合性が不良となる。

【0013】 而して、本発明の歯科用光硬化型充填材料は、主として上記成分よりなる光硬化型充填材料に対し、リン酸三カルシウムを添加してなるものであり、このリン酸三カルシウムにはα型とβ型が存在し、本発明

好ましい。

【0014】上記歯科用光硬化型充填材料全体における前記リン酸三カルシウムの割合は2〜60重量%、更に好ましくは10〜40重量%であり、2重量%以下の場合にはリン酸三カルシウムの硬組織形成を促進する効果や、刺激を遮断する効果が薄れ、60重量%以上の場合にはラジカル重合性単量体の配合量が少なくなってしまう、硬化性能が低下する。

【0015】尚、本発明の歯科用光硬化型充填材料に対しては、X線造影性を付与するための硫酸バリウム、酸化ジルコニウム、タングステン酸カルシウム、次炭酸ピスマス、バリウムガラス等、抗腐蝕作用を持たせるための各種フッ素化合物や抗菌剤等を添加してもよい。

【0016】更に、本発明の歯科用光硬化型充填材料には、保存時の安定性を向上させるための安定剤、重合禁止剤及び還元剤等の微量を含有させることもできる。

【0017】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0018】以下の表1に記載された割合で各成分を混合し、本発明による実施例1及び2の歯科用光硬化型充填材料、及び、充填剤として各種リン酸カルシウム系化合物を用いた比較例1〜3と、水酸化カルシウムを用いた比較例4の歯科用光硬化型充填材料を製造した。

【0019】

【表1】

化合物名		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
充 填 剤	α型リン酸三カルシウム	29.0%	—	—	—	—	—
	β型リン酸三カルシウム	—	29.0%	—	—	—	—
	ハイドロキシアパタイト	—	—	29.0%	—	—	—
	リン酸八カルシウム	—	—	—	29.0%	—	—
	リン酸四カルシウム	—	—	—	—	29.0%	—
	水酸化カルシウム	—	—	—	—	—	29.0%
	遮影剤：硫酸バリウム	24.0%	24.0%	24.0%	24.0%	24.0%	24.0%
ラジカル重合性単量体：UDMA		43.0%	43.0%	43.0%	43.0%	43.0%	43.0%
光増感剤：カンファークノン		適量	適量	適量	適量	適量	適量
重合禁止剤		微量	微量	微量	微量	微量	微量
安定剤		微量	微量	微量	微量	微量	微量
還元剤		微量	微量	微量	微量	微量	微量

UDMA：ジ（メタクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン

【0020】実験1：充填材料としての安定性  
まず、各充填材料を、それぞれ光を遮断した状態で、温度40℃、湿度75%の条件下で保存し、製造直後、1カ月後、2カ月後、3カ月後に各充填材料0.5mlを取ってガラス板にはさみ、100gの重りを乗せ、10

分後の充填材料の広がった長さを測定した。この実験結果を以下の表2に示す。

【0021】

【表2】

	実験結果 (mm)			
	製造直後	1カ月後	2カ月後	3カ月後
実施例1	27.2	26.9(−1.1%)	27.5(+1.1%)	27.4(+0.7%)
実施例2	28.8	27.6(−4.2%)	28.5(−1.0%)	28.0(−2.8%)
比較例1	27.9	27.5(−1.4%)	28.1(+0.7%)	28.0(−0.5%)
比較例2	16.5	17.0(+3.0%)	18.1(+9.7%)	18.0(+9.1%)
比較例3	29.0	28.3(−2.4%)	29.3(+1.0%)	28.5(−1.7%)
比較例4	20.4	25.8(+26.5%)	23.0(+12.7%)	21.5(+5.4%)

( ) 内の数値は製造直後に対する変化率

【0022】上記表2から明らかなように、実施例1のものはほとんど変化が見られず、安定な状態を保っており、実施例2のものも、やや数値の変動が見られるが、比較的良好な安定性を示した。一方、比較例1のものはほとんど変化が見られなかったが、比較例2のものは広がりが大きくなり、経時的に充填材料が徐々に軟らかく

軟らかく変化し、次に経時的に硬くなる変化を示した。

【0023】実験2：充填材料の重合性の安定性

比較的良好な安定性を示した実施例1、2及び比較例1、3の歯科用光硬化型充填材料を、上記実験1と同じ保存条件で保存し、製造直後、1カ月後、2カ月後、3カ月後に、一定の光照射によって重合がどの程度深い部

確実に硬化し、重合性が良好であることを示し、この値が小さいということは、充填材料の表層部しか硬化せず、重合性が不良であることを示している。

【0024】

【表3】

	実験結果 (mm)			
	製造直後	1カ月後	2カ月後	3カ月後
実施例1	2.44	2.44(0.0%)	2.33(-4.5%)	2.30(-5.7%)
実施例2	2.35	2.36(+0.4%)	2.29(-2.6%)	2.30(-2.1%)
比較例1	1.92	1.80(-6.3%)	1.75(-8.9%)	1.73(-9.9%)
比較例3	2.18	2.09(-4.1%)	1.80(-17.4%)	1.70(-22.0%)

( ) 内の数値は製造直後に対する変化率

【0025】上記表3から明らかなように、実施例1、2のものは最も良い値を示し、経時的な安定性も優れていたが、比較例1のものはやや重合性が悪くなる傾向が見られ、又、比較例3のものは経時的に徐々に重合度が悪くなった。

【0026】実験3：カルシウムイオンの放出能力  
実験1及び実験2で比較的良好な安定性を示した実施例

1、2及び比較例1の歯科用光硬化型充填材料による硬化物について、歯髄の硬組織形成の促進に重要なカルシウムイオンの放出能力を測定した。この実験結果を表4に示す。尚、浸漬溶液は蒸留水を使用した。

【0027】

【表4】

	実験結果 (ppm)				
	浸漬直後	2週間後	1カ月後	2カ月後	3カ月後
実施例1	0	4.1	6.2	7.3	8.1
実施例2	0	2.2	3.7	4.6	5.2
比較例1	0	1.3	2.9	3.4	3.8

【0028】上記表4から明らかなように、カルシウムイオンの放出能力は実施例1のものが最も高く、次いで実施例2のものが高い値を示したが、比較例1のものは実施例1の半分以下の放出しかなかった。

【0029】

【発明の効果】以上のことから本発明の歯科用光硬化型充填材料は、他のリン酸カルシウム系化合物に比べ充填剤の安定性がよく、光硬化性も良好で、歯髄の硬組織形成促進に重要なカルシウムイオンの放出能力の高いという優れた利点が得られるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 樋口 俊彦  
長野県塩尻市大字広丘高出1969番3 ネオ  
製薬工業株式会社長野工場内

(72)発明者 木瀬 俊彦  
長野県塩尻市大字広丘高出1969番3 ネオ  
製薬工業株式会社長野工場内